



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62216634 A**(43) Date of publication of application: **24.09.87**

(51) Int. Cl

**B01J 8/02
// H01M 8/06**(21) Application number: **61060073**(22) Date of filing: **18.03.86**(71) Applicant: **HITACHI LTD**(72) Inventor:
**KOYAMA KAZUHITO
SUGITA NARIHISA
SAKAGUCHI HARUICHIRO
SEIKI NOBUHIRO
HANZAWA AKIO**

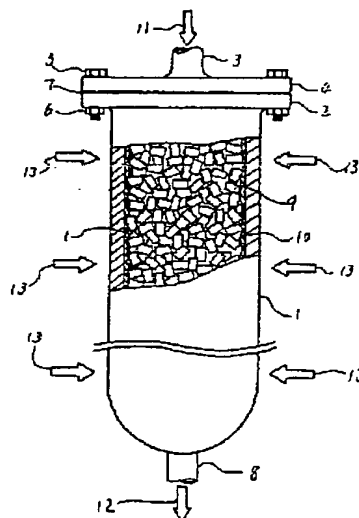
(54) REFORMER FOR FUEL

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance heat transfer capacity near to the tubular wall of a reaction tube by introducing reactive gas into a reactor wherein a reforming catalyst is packed and also the reforming catalyst is held to the surface of the tubular wall, and converting reactive gas into reformed gas.

CONSTITUTION: Reactive gas 11 such as a gaseous mixture of i.e. hydrocarbon and steam is fed in a reaction tube 1 via a conduit 3. Since comparatively large endothermic reaction is caused in the reaction tube, the part packed with reforming catalytic particles 9 is heated by a heated catalyst 13 from the outside of the reaction tube 1 to maintain it at 800°C temp. After the reactive gas 11 being the gaseous mixture is introduced into the reaction tube 1 through the conduit 3, reforming reaction is caused in the packed layer of the reforming catalytic particles 9 and on the surface of a reforming catalyst 10 stuck on the surface of the inner wall of the reaction tube 1 and in the inside thereof to reform it to hydrogen-enriched gas.



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-216634

⑮ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月24日

B 01 J 8/02
// H 01 M 8/068618-4G
R-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 燃料改質器

⑯ 特 願 昭61-60073

⑰ 出 願 昭61(1986)3月18日

⑱ 発 明 者	小 山	一 仁	日立市神立町502番地	株式会社日立製作所機械研究所内
⑱ 発 明 者	杉 田	成 久	日立市神立町502番地	株式会社日立製作所機械研究所内
⑱ 発 明 者	坂 口	晴 一 郎	日立市神立町502番地	株式会社日立製作所機械研究所内
⑱ 発 明 者	清 木	信 宏	日立市神立町502番地	株式会社日立製作所機械研究所内
⑱ 発 明 者	半 澤	晨 夫	日立市神立町603番地	株式会社日立製作所土浦工場内
⑰ 出 願 人	株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地			
⑲ 代 理 人	弁理士 鶴 沼 辰之			

明 細 書

1. 発明の名称

燃料改質器

2. 特許請求の範囲

1. 改質触媒が充填された反応管内に反応ガスが供給され、当該反応ガスを改質ガスに変換してなる燃料改質器において、前記反応管壁面に改質触媒が保持されてなることを特徴とする燃料改質器。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記反応管壁に改質触媒を拡散させることにより、当該反応管壁面に改質触媒が保持されてなることを特徴とする燃料改質器。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、前記反応管はガス透過性材料で構成されてなることを特徴とする燃料改質器。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料改質器に係り、特にコンパクトで迅速な負荷追従性が要求される燃料電池発電装置

に使用されるのに好適な燃料改質器に関する。

〔従来の技術〕

従来より化学工業で用いられている燃料改質器と異なり、コンパクトで迅速な負荷追従性が要求される燃料電池発電装置に使用する燃料改質器として、例えば米国特許第4098589号に開示されたものが存在する。この従来例では、二重管の間隙に充填された円筒状の改質触媒層に流れる反応ガスの流れ方向に対して、燃焼ガスおよび改質ガスを対向流とし、改質触媒層を内外より加熱するとともに、二重管の外側に伝熱粒子を充填することにより燃焼ガスから反応ガスへの伝熱を促進する構造となっている。

また、二重管式反応管内の改質触媒層の半径方向温度分布改善と伝熱促進に関して、改質触媒層内に金属球を混入した構造の燃料改質器（実開昭60-89234号）や改質触媒と接触する反応管内壁面に管軸直交方向の、あるいは管軸方向の、あるいは螺旋状の溝を形成した燃料改質器（実開昭60-89235号）が存在する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記各種従来例のように、触媒粒子充填層を還流する流体を外部から加熱する場合では、反応管管壁と触媒粒子が接触するところの粒子の空隙率は大きいので、反応ガスの流れの乱れる程度が小さく、かつ触媒粒子と触媒粒子間との接触に比べると、粒子の反応管管壁間の接触点の数がかなり少ないので、反応管管壁近傍における伝熱能力が低下する問題がある。

本発明はかかる問題点を解決するために、反応管管壁近傍の伝熱能力を向上させることにより、迅速な改質反応を行い得る燃料改質器を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明は、改質触媒が充填された反応管内に反応ガスが供給され、当該反応ガスを改質ガスに変換してなる燃料改質器において、前記反応管壁面に改質触媒が保持されてなることを特徴とする燃料改質器である。

〔作用〕

る。

燃料改質器の反応管1の他端には、改質ガス12の出口となる導管8が設けられている。

上記反応管1内には、改質触媒粒子9が充填されており、反応管1の内管面に改質触媒10が保持されている。この改質触媒10の反応管1壁面への保持は、溶射、メッキ等の手段により、触媒を一面にコーティングもしくは分散して付着保持する方法、多孔質に触媒粒子を拡散する方法などがある。

次に、本実施例の動作について説明する。反応ガス11、例えば炭化水素と水蒸気の混合ガスが導管3を介して反応管内に供給される。なお、反応ガスとして、この他アルコール等を用いることも可能である。

反応ガスが供給された反応管1内では、比較的大きな吸熱反応が起きるため、反応管1の外部から加熱触媒13により改質触媒粒子9が充填されている部分を加熱し、当該反応管1を約800℃程度の温度に維持するようにする。メタンと水蒸

上記構成によれば、反応管管壁に保持された触媒により、反応ガスまたは改質ガスの流れの乱れる程度が大きくなり、反応管管壁と触媒粒子が接する部分の触媒粒子の空隙率を小さくすることができる。さらに、反応管管壁と触媒粒子との間の接触点の数を増加させるので、反応管管壁近傍における伝熱能力が向上することになる。また、反応管管壁に保持された触媒自身で吸熱反応が起るため、一層伝熱が促進されることになる。

〔実施例〕

次に、本発明に係る燃料改質器の実施例を添付図面に従って詳説する。

第1図は、その一実施例を示す断面構成図である。本実施例では、単管式反応管で構成される場合の燃料改質器を示している。

第1図において、燃料改質器の円筒状の反応管1の一端にはフランジ2が設けられ、そのフランジ2に対向するように、反応ガス11を導く導管3を有するフランジ4が、パッキン7を挟んで数本のボルト5およびナット6により接合されてい

る。反応ガス11は、導管3より反応管1内に送り込まれたのち、改質触媒粒子9の充填層および反応管1の内壁面に付着している改質触媒10の表面および内部にて改質反応を起こし、水素富化ガスに改質されていく。このとき、反応管1の外部より熱を供給され、改質反応が持続していく。反応ガス11は、所定の改質触媒粒子9の充填層を通過すると、水素富化ガスである改質ガス12となつて、導管8より反応管1外に出ていく。この反応管1から出た水素富化ガスは、例えば燃料電池発電装置においては、アノードガスとして利用される。

上記本実施例では、触媒粒子が反応管壁面にコーティングされているために、反応流体が反応管壁面を流れる際の流れの乱れる程度が大きくなるとともに、反応管管壁と触媒粒子が接するところの粒子の空隙率は小さくなる。したがって、反応管管壁と触媒粒子との間の接触点の数が増加するため、反応管管壁近傍における伝熱能力が向上する。さらに、反応管管壁にコーティングされた触

媒それ自身で、吸熱反応が起こるため、加熱媒体13からの熱供給が一層促進し、伝熱がさらに促進される。

上記本実施例によれば、燃料改質器の反応管内壁面に改質触媒を付着するようにしたので、燃料改質器の反応管の軸方向の温度分布の均一化を図ることができる。すなわち、触媒層を設けた部分で吸熱反応が起きるため、反応管の過熱を防ぐことができ、反応管の温度分布が均一となる。したがって、付着させる改質触媒の位置と、付着分布状況によつて、温度均一化を任意に行うことができ、その結果、反応管の寿命を向上させることができる。

次に、本発明の第2の実施例を説明する。第2図はその断面構成図である。本実施例では、二重管式反応管で構成される場合の燃料改質器を示している。

第2図において、反応管1は、それ自身外管41を構成するとともに、内部に内管14を外管41と同軸位置になるように包含している。改質

うにしたので、燃料改質器の反応管の軸方向温度分布均一化を、付着させる改質触媒の位置と分布状況によつて任意に達成することができるという効果と、二重管の外管径は、単管式の場合に比べて大きいので、外管の内壁面への改質触媒の付着が容易であり、かつ内管については外壁面への改質触媒を付着させればよいので、同じく改質触媒の付着が容易であるという効果がある。また、溶射等によつて触媒を付着させるときの条件を変えらることで、付着の状態（大きさ、形状）を変えられるので、反応管管壁における反応流体の流れの乱れ具合をさらに増加することもできる。

次に、本発明の第3の実施例を第3図に従い説明する。第3図はその断面構成図を示したものであり、二重管式の場合である。

本実施例では、第2図の実施例に加え、内管14の内壁面にも改質触媒15を付着させた場合を示す。

第3図において、その動作は、反応ガス11が燃料改質器内の改質触媒粒子の充填層および外管

触媒粒子9は、外管41と内管14との間に形成される環状の隙間に充填されている。一方、外管41および内管14が改質触媒粒子9と接するそれぞれの壁面には、改質触媒10が溶射によつて付着されている。

次に、本実施例の動作について説明する。メタンと水蒸気の混合ガスである反応ガス11は、燃料改質器内の改質触媒粒子9が充填された充填層に向つて流入し、その充填層内および外管41と内管14との管壁にそれぞれ付着された改質触媒10の表面および内部にて改質反応を起こし、水素富化ガスに変わっていく。このとき、改質反応に必要な熱量の約75%程度が、外管41の外部から加熱媒体13によつて補給される。残りの約25%の熱量は、改質ガス12が内管14内を通過することによつて、反応ガス11との熱交換を行うことで補われる。生成した改質ガス12は、内管14を経由して燃料改質器の系外へ導かれる。

上記本実施例によれば、燃料改質器の外管の内壁面および内管の外壁面に改質触媒を付着するよ

うに付着された改質触媒10の表面および内部において改質され、改質ガスとなる。この改質ガス12は、さらに溶射あるいは塗布等によつて内管14の内壁面に付着された改質触媒15と接触することにより、改質ガス12の一部がさらに改質触媒15の表面および内部において改質される。

上記本実施例によれば、第2図の実施例の効果に加えて、改質ガスがさらに内管の内壁に保持した改質触媒と接触し、実質的にガスと改質触媒との接触時間が長くなるので、改質率を平衡時の改質率、すなわち最大の改質率に近づけることができる。しかも、その効果をほとんど圧力損失の増加なしに実現できることになる。

次に、本発明の第4の実施例を第4図に従い説明する。第4図はその断面構成図を示したものであり、単管の反応管の場合を示している。

第4図において、反応管1の内壁面には改質触媒10が、外壁面には燃焼触媒16がそれぞれ溶射もしくは塗布等の手段によつて付着されている。

反応管1の内部に導入された反応ガス11は、改質触媒10の表面および内部にて改質反応を起こし、水素に富んだ改質ガス12となつて反応管1から放出される。一方、反応管1の外側には、反応管1を取り囲むように、空気と可燃ガスの混合燃料ガス17が送り込まれ、その混合燃料ガス17は燃焼触媒16の表面および内部にて燃焼し、燃焼ガス13となつて反応管1より離れる。以上の経過において、燃焼触媒16での燃焼反応による発熱分が、反応管1の管壁を通して、改質触媒10での改質反応の吸熱分を充当される。なお、反応管1内には、改質触媒粒子が充填されている。

本実施例によれば、前記各実施例の効果に加え、燃焼反応による熱の発生する位置と、改質反応によつて熱の吸収される位置との距離を最短にできるので、燃料改質器の熱効率が向上し、また、燃焼触媒による燃焼としたため、騒音および NO_x 等が少なくできるという効果がある。

次に、本発明の第5の実施例について説明する。

の孔が、反応管1に設けられているからである。

ガス選択透過性のある多孔質性材料の使用によつて、改質反応の結果得られた水素19の一部が、多孔質の改質触媒10およびそのガス選択透過性のある反応管1の管壁内部を、反応管1の外側方向へ透過する。

一方、ガス選択透過性を有する反応管管壁部分以外の反応管管壁は、酸素分子を容易に透過する大きさの孔が、数多く占めている。これにより、改質反応で得られた水素19の一部と、空気18中の酸素とが、多孔質の反応管1の内部で接触し、燃焼反応を起こす。その結果、改質反応による吸熱分の熱を連続的かつ直接的に補給することができる。反応管1内には、改質触媒粒子が充填されている。

上記本実施例によれば、多孔質の反応管内部で燃焼反応を起こさせ、その燃焼熱を改質反応の吸熱分に当てる構成としたため、燃料改質器の熱効率を向上することができる。

次に、本発明の第6の実施例について説明する。

第5図はその断面構成図を示したものであり、単管式の燃料改質器の場合を示す。

第5図において、反応管1はガス透過性材料で構成されている。ガス透過性材料で構成することにより、例えば水素分子を容易に透過する一方で、酸素分子を透過しにくいようにすることができる。ガス透過性材料としては、所定の大きさの孔を数多く有するセラミックス等がある。

上記ガス透過性材料よりなる反応管1の内壁面には、改質触媒10が溶射等の手段によつて付着されている。前記反応管1の外側には、反応管1を取り囲むように予熱された空気18が供給されている。一方、反応管1の内部に導入された反応ガス11は、改質触媒10の表面および内部にて改質反応を受け、水素に富んだ改質ガス12となつて、反応管1から取り出される。

上記反応管1の管壁の内壁面から所定の肉厚部分では、水素分子を容易に透過し、かつ酸素分子は透過されにくいような構造となつている。すなわち、上記したように、所定の大きさをもつ多数

第6図はその断面構成図を示したものであり、単管式の燃料改質器の場合である。

第6図において、前記第5図の実施例で説明したガス透過性材料よりなる反応管1の内壁面に付着させた改質触媒10を、その反応管1の内壁面から適当な肉厚部分までに拡散させて保持している。改質触媒(Ni)の拡散は、セラミックにニッケルを拡散させることにより実現することができる。

上記反応管1の外側には、反応管1を取り囲むように、予熱された空気18が送り込まれている。反応ガス11は、前記改質触媒10の拡散部分20において改質反応を受け、水素に富んだ改質ガス12となつて、反応管1から排出される。改質反応の結果得られた水素19の一部が、反応管1の管壁内で空気18中の酸素と接触し、燃焼反応を起こすことにより、改質反応による吸熱分の熱を連続的かつ直接的に補給する。

上記反応管1に拡散された改質触媒は、コーティングされている場合に比べて、その耐剥離性が

向上する。また、内部に拡散した触媒部分で、反応ガスがかかる部分に拡散することにより、その部分において改質反応が起こる。

上記本実施例によれば、第5図で説明した実施例における効果に加え、発熱部と吸熱部の位置がさらに近いこと、燃料改質器の熱効率が一層向上する。また、反応管管壁における温度分布の差が小さくなり、反応管の寿命が長くなる。

次に、本発明の第7の実施例について説明する。第7図はその断面構成図を示したものであり、単管式の燃料改質器である場合を示す。

第7図では、第6図で説明した実施例に加えて、ガス透過性材料よりなる反応管1の外壁面から、適当な肉厚部分までに燃焼触媒16を拡散させて保持したことを特徴とする。

反応管1の外壁面には、反応管1を取り囲むように、予熱された空気18が送り込まれており、空気18は、前記燃焼触媒16（例えばLa-β-Al₂O₃を担体とし、プラチナをコーティングしたもの）の拡散部分21に入っていく。一方、

反応ガス11は、改質触媒10の拡散部分20において改質反応を受け、水素に富んだ改質ガス12となつて、反応1から取り出される。その場合、改質反応の結果得られた水素19の一部が、反応管1の管壁内に保持した燃焼触媒16の拡散部分21において、空気18中の酸素と接触し、燃焼反応を起こす。その結果、改質反応に必要な吸熱分の熱を連続的かつ直接的に供給することができる。

上記本実施例によれば、第6図で説明した実施例における効果に加え、燃焼触媒を用いたことにより、可燃性ガス濃度が低くても、改質反応に必要な熱量を供給することができる。また、反応管管壁内での燃焼温度を低下させることができるため、反応管の寿命を一層向上させることができる。

上記第1図～第7図に説明した燃料改質器は、例えば燃料電池発電装置に用いることができる。燃料電池発電装置に用いることにより、負荷追従性が優れ、改質効率が高くなるものである。

〔発明の効果〕

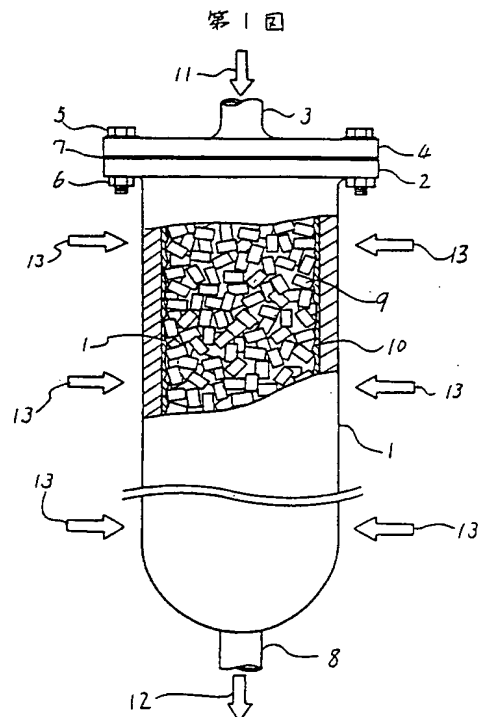
以上説明したように、本発明に係る燃料改質器によれば、改質触媒を反応管壁面に保持させたため、反応管管壁近傍における伝熱能力が向上し、迅速な改質反応を行うことができる。

4. 図面の簡単な説明

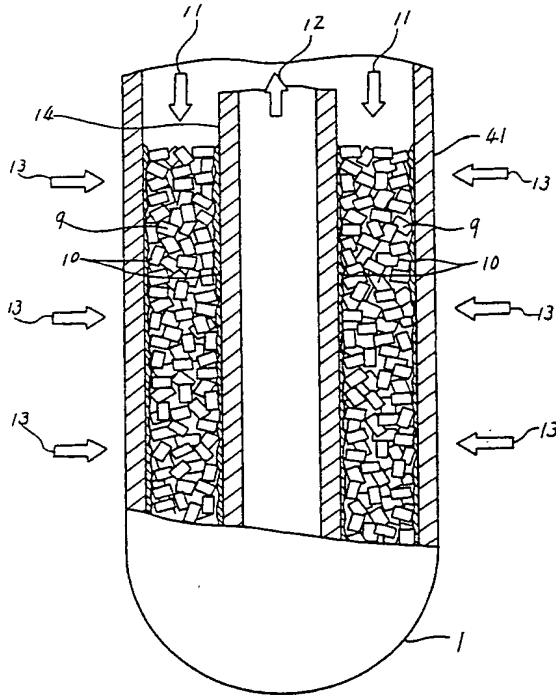
第1図～第7図は本発明の各実施例を示す断面構成図である。

1…反応管、9…改質触媒粒子、10…改質触媒（コーティング）、16…燃焼触媒。

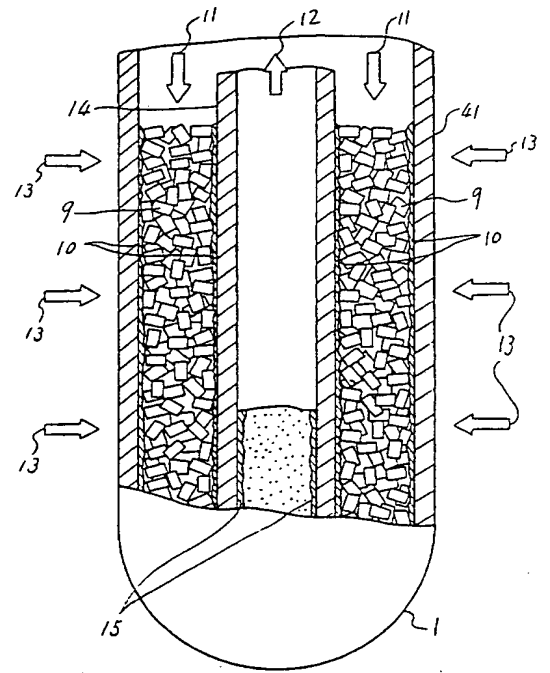
代理人 弁理士 鶴沼辰之



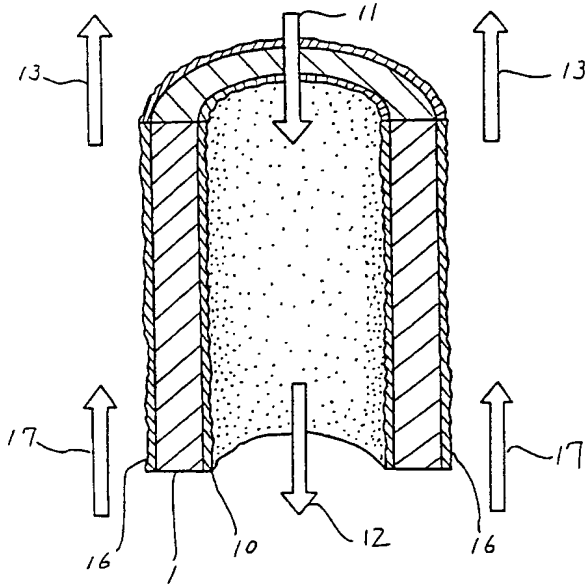
第 2 図



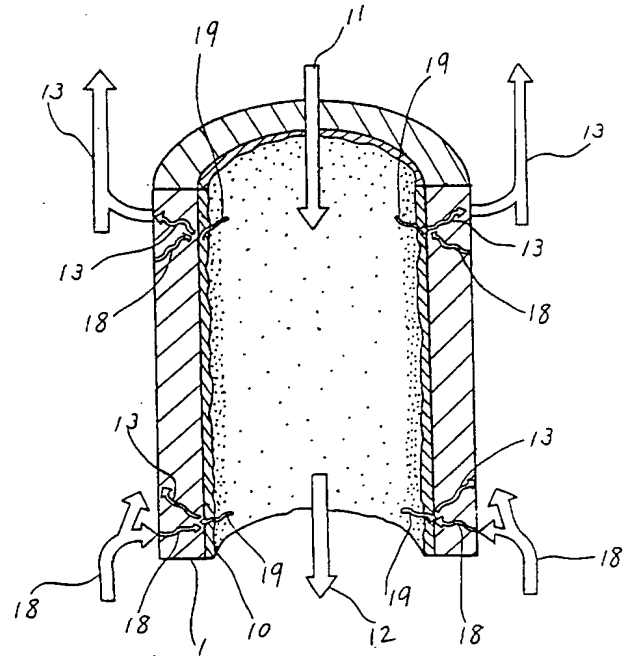
第 3 図



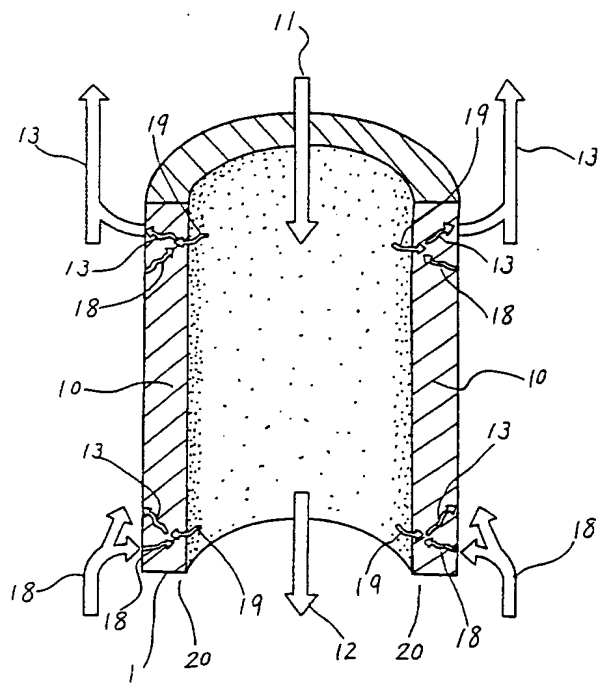
第 4 図



第 5 図



第6図



第7図

